

⑪ 特許出願公開

昭63-108019

④③公開 昭和63年(1988)5月12日

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 15 頁)

②特 願 昭62-86565

②出 願 昭62(1987)4月7日

優先權主張 ③²昭61(1986)5月14日③³日本(JP)③⁴特願 昭61-111477

⑫発 明 者 敷 波 保 夫 大阪府大阪市東区安土町 2 丁目30番地 タキロン株式会社
内

⑦出 願 人 タキロン株式会社 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地

⑦代理人 弁理士 中井 宏行

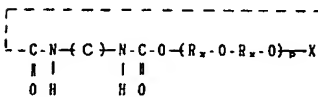
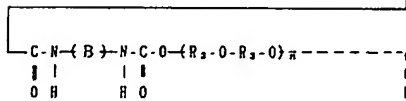
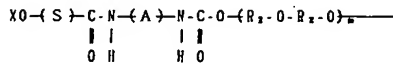
明 細 明 書

1. 発明の名称

両親媒性セグメントポリウレタン

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式：



(式中、(S)は

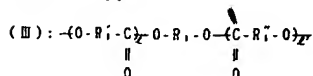
(I): $\{R_1-O-R_1-O\}_x$ のポリアルキレンオキサイ

ドセグメント又は

(II): $-(C-R'_1-C-O-R_1-O)-$ の脂肪族ポリエステル




セグメント又は



で示されるポリエステルセグメントである。ここで(1)の場合は $R_1 \sim R_n$ は炭素数が7~22であって側鎖を有しているか又は有していないポリメチレンであり

(Ⅱ) は二塩基酸と二価アルコールからなるポリエステルであり

(Ⅲ) は環状エステルの開環重合物と二価アルコールのエステル化合物である(但し、 $R'_1 \sim R'_2$ 、又は ℓ と ℓ' とが同じであってもよい)。 R_1 はポリエステルを形成する二価アルコールのメチレン基を示す。

-OXは(S)セグメント側である疎水性側がRO-,
RCOO, R-, RNHCOO, ROOCHN-①-NHCOO-であり、
ここでRはアルキル基もしくはビニル基、①はイ
ソシアネートの骨格を示す。

一方、親水性側の-OX は-OH, -OC, -OBr, -OF である。また、 \bar{M} , \bar{M}' , n , n' , p は重合度を表す正の整数である。(A), (B), (C) はイソシアネート化合物の骨格を示す]

により示されるポリマーであって、(S)セグメ

ントを形成するポリマー一端のポリエステルセグメント又はポリアルキレンセグメントに近いほど、親油性度又は疎水性度が大きくなり、他端に近いポリアルキレンオキシサイドのセグメントほど親水性度が大きくなるように配列されていることを特徴とする両親媒性セグメントポリウレタン。

(2)一般式において、(S)が(I)の場合の各々のポリアルキレンオキシサイドセグメントを形成するアルキレン鎖は $R_1 \sim R_n$ の順に炭素数が少なくなり(但し、隣接するセグメントの $R_1 \sim R_n$ の炭素数が一部等しいか、又は \nearrow 及び $R_1 \sim R_n$ からなる一部のセグメントが欠落したものも含まれる)、(S)が(II)又は(III)の場合は各々のセグメントのモノマーユニットの炭素数が $R_1 + R_i > R_n$ の関係からなり、 $R_2 \sim R_n$ は炭素数が4, 3, 2のメチレン基であり、 $R_2 \sim R_n$ の順に炭素数が少なくなる(但し、隣接するセグメントの $R_2 \sim R_n$ の炭素数が一部等しいか、又は \nearrow 及び $R_2 \sim R_n$ からなるセグメントの一部が欠落したものも含まれる)ようにセグメントが配列されている特許請求の範囲第(1)項に記

載の両親媒性セグメントポリウレタン。

(3)種類の異なるアルキレンオキシサイドのセグメント又はアルキレンオキシサイド/ポリエステルのセグメントを3つ以上有する三元以上のマルチブロックポリマーで構成されている特許請求の範囲第(1)項及び(2)項記載の両親媒性セグメントポリウレタン。

(4)隣接するアルキレンオキシサイドのセグメントを形成するアルキレン鎖の炭素数の差が3以下であり、また隣接するポリエステルとポリアルキレンオキシサイドのポリエステル単位の炭素数とアルキレン鎖の炭素数の差が3以下である特許請求の範囲第(3)項記載の両親媒性セグメントポリウレタン。

(5)ポリマー分子一端の親水性アルキレンオキシサイドのセグメントを形成するアルキレン鎖は炭素数が3以下であり、ポリマー分子他端の疎水性のアルキレンオキシサイドのセグメントを形成するアルキレン鎖は炭素数が4~7であり、またポリエステルセグメントを形成するポリエステル単位の

3

炭素数が5以上である特許請求の範囲第(4)項記載の両親媒性セグメントポリウレタン。

(6)一般式中の(S)が(I)の場合のポリアルキレンオキシサイドセグメントはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコールであり、また(II)はポリエステル単位当たりの炭素数が5以上である二塩基酸と二価アルコールの反応物からなるポリエステルであり、(III)はポリε-カプロラクトン又はポリβ-メチル-δ-バロラクトンとアルキレングリコールとの反応物からなるポリエステルであって、(II)、(III)の場合のポリアルキレンオキシサイドがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールである特許請求の範囲第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項記載の両親媒性セグメントポリウレタン。

(7)アルキレンオキシサイドのセグメント又はアル

4

キレンオキシサイド/ポリエステルのセグメントの間に介在する各イソシアネート化合物の骨格は、その両側のセグメントの溶解度パラメータの値の間の値を有するものである特許請求の範囲第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項記載の両親媒性セグメントポリウレタン。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、両親媒性セグメントポリウレタンに関し、更に詳しくは、ポリマー分子内の各アルキレンオキシサイドのセグメントをポリマー分子一端側からみて親水性成分から疎水性成分へと段階的に変換することにより、各セグメントの親水性度又は疎水性度の差を利用して例えば医薬、農薬、香料、化粧品などの高分子乳化剤、可溶化剤として、あるいは分離膜、液体膜、イオン伝導性材料、薬剤徐放性基剤、蛋白質の分画用沈澱剤等、種々の用途に使用することができる多元ブロックの親水性-疎水性の勾配を有する両親媒性セグメントポリウレタンに関する。

5

6

従来の技術及びその問題点

従来より、水に不溶性のポリプロピレングリコールにエチレンオキシドをブロック共重合させた $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$ 、或いはポリエチレングリコールにプロピレンオキシドをブロック共重合させた $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$ 等、アルキレンオキシドをブロックコポリマーとしたものがいくつか見受けられる。かかるブロックコポリマーは、親水性のアルキレンオキシドのセグメント（以下、セグメントと記す）と疎水性のセグメントを多種類に組合せた一種の高分子非イオン界面活性剤である。

また、ソフトブロックにポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル化合物のセグメントを有し、ハードブロックに短鎖のジオールかジアミンとジイソシアネートの反応物を有する多元ブロックのセグメントポリウレタンが種々合成され、繊維材料やエラストマー材料としてその特性が詳細に検討されている。この場合、主として

7

る場合、換言すれば高分子化合物と低分子化合物の分子集合体の物理化学的特性（ポリマーと水、溶剤との親水性、疎水性相互作用、ポリマーの立体構造や相分離にたいするイオンの影響、ポリマーと界面活性剤とのクラスター形成にみられる相互作用など）を利用する場合には、各セグメントの特性、とりわけ親水性又は疎水性の程度とその機能が重要な意味をもつことになる。本発明の両親媒性ブロックコポリマーは、そのようなセグメントの親水性、疎水性の機能を利用することを目的とした典型例であるが、セグメントポリウレタンにおいてセグメントの親水性又は疎水性の程度を考慮し、その機能を高分子化合物と低分子化合物との相互作用の関係で有効利用しようとしたものは未だ見当たらない。これは、用途等との関係で、そのような有効利用の必要性にせまられなかったためと思われる。

しかしながら、セグメントポリウレタンは、ウレタン結合を節としてセグメントがつながった構造のブロックコポリマーであり、セグメントが直

ソフトセグメントとハードセグメントの種類や比率バランス、或いは各セグメントの分子間力による結晶性、モルホロジーが機械物性面から研究されることが多い。

ところで、一般に界面活性剤の化学構造は、一つの活性剤分子中に必ず親水基（Hydrophilic group）と親油基（Lipophilic group）が共存しており、両親媒性物質と称される。そして、親水性又は疎水性のいずれか一方のセグメントに対して溶媒となるような液体に溶解したとき低分子界面活性剤のミセルと同様、安定なコロイド状粒子を形成する高分子化合物も存在し、近年その研究が進みつつある。このような親水性セグメントと疎水性セグメントを有するブロックコポリマー（或いは一部のグラフトコポリマー）は両親媒性高分子化合物と称されている。

上記のようなブロックコポリマーにおいて、各セグメントと低分子化合物、イオン、水、金属等との水素結合、ファンデアワールス力、イオン結合、或いは各セグメントの相互作用などを問題にす

8

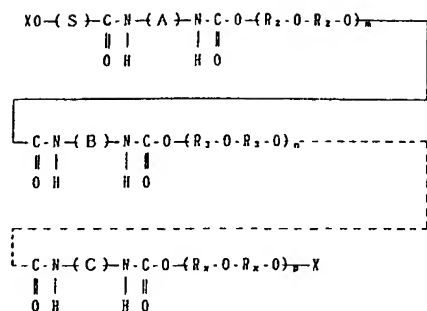
接つながつた構造のブロックコポリマーには見られない有用な物性（例えば粘弾性等）をも有するものであるから、各セグメントの親水性又は疎水性の度合を調節してその機能を有効利用すれば、上記のような高分子界面活性剤の他、種々の用途への応用が可能と考えられる。

発明の目的

本発明は、上記に鑑みてなされたもので、アルキレンオキシドのセグメントの親水性度又は疎水性度を規則的に調節することにより、医薬、農薬、香料、化粧品などの高分子乳化剤、可溶化剤として、あるいは分離膜、液体膜、イオン伝導性材料、薬剤徐放性基剤、蛋白質の分画用沈澱剤等、種々の用途に適合する有用なセグメントポリウレタンを提供することを目的とする。

目的を達成するための手段

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、かかる目的は、一般式：



(式中、(S)は

(I): $-(\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2-\text{O})_n$ のポリアルキレンオキサイドセグメント又は

(II): $-(\text{C}-\text{R}_1'-\text{C}-\text{O}-\text{R}_1-\text{O})_n$ の脂肪族ポリエステルセグメント又は

(III): $-(\text{O}-\text{R}_1'-\text{C})_n-\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-(\text{C}-\text{R}_1'-\text{O})_n$

で示されるポリエステルセグメントである。ここで(I)の場合は $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ は炭素数が7~20であって側鎖を有しているか又は有していないポリメチレンであり

1 1

水性度が大きくなるように配列されていることを特徴とする両親水性セグメントポリウレタンに構成することによって達成されることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の両親水性セグメントポリウレタンは、上記構造式に示されるように、ウレタン結合を節としてポリアルキレンオキサイド又はポリアルキレンオキサイド/ポリエステルのセグメントをつないだ構造を有するもので、各セグメントの親水性度、疎水性度を順次調節することにより、ポリマー分子一端から見て各セグメントを親水性成分から疎水性成分へと段階的に変換し、ポリマー分子全体にわたって親水性度又は疎水性度に勾配を与えたところに大きな特徴を有する。しかし、本発明は基本的には各セグメントの親水性度又は疎水性度が個々に相違して段階的に変化する構成のものであるが、いくつかの隣接するセグメントの群ごとに親水性度又は疎水性度が段階的に変化するような構成のものも勿論本発明に含まれる。

1 3

(II)は二塩基酸と二価アルコールからなるポリエステルであり

(III)は環状エステルの開環重合物と二価アルコールのエステル化合物である(但し、 $\text{R}_1' \sim \text{R}_2'$ 、又は ℓ と ℓ' とが同じであってもよい)。 R_1 はポリエステルを形成する二価アルコールのメチレン基を示す。

$-\text{OX}$ は(S)セグメント側である疎水性側が $\text{RO}-$ 、 RCOO 、 $\text{R}-\text{O}$ 、 RNHCOO 、 $\text{ROOCHN}-\text{O}-\text{NHC}-$ であり、ここでRはアルキル基もしくはビニル基、 O はイソシアネートの骨格を示す。

一方、親水性側の $-\text{OX}$ は $-\text{OH}$ 、 $-\text{OC}$ 、 $-\text{OBR}$ 、 $-\text{OF}$ である。また、 ℓ 、 ℓ' 、 m 、 n 、 p は重合度を表す正の整数である。(A)、(B)、(C)はイソシアネート化合物の骨格を示す)

により示されるポリマーであって、(S)セグメントを形成するポリマー端のポリエステルセグメント又はポリアルキレンセグメントに近いほど、親油性度又は疎水性度が大きくなり、他端に近いポリアルキレンオキサイドのセグメントほど親

1 2

上記の一般式において(S)が(I): $-(\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2-\text{O})_n$ のアルキレンオキサイドはいずれもアルキレン鎖 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の炭素数が7以下のもので、具体的にはポリエチレングリコールPEG(アルキレン鎖の炭素数2)、ポリプロピレングリコールPPG(アルキレン鎖の炭素数3)、ポリテトラメチレングリコールPTMG(アルキレン鎖の炭素数4)、ポリペンタメチレングリコールPPMG(アルキレン鎖の炭素数5)、ポリヘキサメチレングリコールPHEMG(アルキレン鎖の炭素数6)、ポリヘプタメチレングリコールPHPMG(アルキレン鎖の炭素数7)のいずれかによって構成される。

これは、あまり高重合物であると合成技術上セグメントを形成しにくいので、むしろ低重合物であることが望ましい。アルキレンオキサイド鎖の炭素数1のポリオキシメチレン(PMG)は重合度100以下の低重合物では分解性があるため実用性に乏しいので含まない。またPPMGは6員環のテトラヒドロピランの開環重合による合成が

1 4

比較的困難である。従って、実際にはPEG、PPG、PTMG、PHEMG、PHPMGのなかから選択することが望ましい。一般にポリアルキレンオキサイドは環状エーテル化合物の開環重合によって合成されるが、このポリマーはアルキレンオキサイドのメチレン基の数が少ないものほどエーテル酸素の占める比率が高くなるために親水性度が大きくなり、アルキレンオキサイドのメチレン基の数が多いものほどエーテル酸素の占める比率が低くなるために疎水性度が大きくなるという性質がある。但し、メチレン基の数の多いアルキレンオキサイドを疎水性と表現するが、そのエーテル酸素は水と親和性(Affinity)を有しており、メチレン基連鎖の構造的障害によりエーテル酸素と水の会合が抑制されるために疎水性なのである。換言すればアルキレンオキサイドのメチレン基の数が増加すると疎水性になる理由は以下のよう

に説明される。
アルキレンオキサイドが水と接触するときにメチレン基と水との間に親和力が欠如しているため

に、水との接触をできるだけ少なくしようとする。そのような状態が水和圈が小さくて最も安定なためである。このような自己会合の現象を疎水性相互作用(Hydrophobic Interaction)という。水との疎水性接触を減少させるために分子は体積を増加する。そしてメチレン基のCH₂単位は体積増加に大きく寄与する。つまりCH₂の数の多いアルキレンオキサイドほど疎水性であると言える。更にポリアルキレンオキサイドの場合はモノマー単位の疎水性効果に高分子効果が加味される。そのため炭素数5以上のポリアルキレンオキサイドセグメントは疎水性よりはむしろ親油性といつてよい性質を示すのである。

同様にメチレン基の連鎖を有する脂肪族ポリエーテルの場合もエーテルとエステルとの相違はあるにせよ、疎水性効果と高分子効果が言々できるものである。

下記第1表は、PEG、PPG、PTMG、PHEMG、PHPMGについて、その重合度と、親水性度又は疎水性度を表す尺度となる溶解度パ

15

ラメータ(SP値)の理論値を掲げたものであるが、これを見ればアルキレンオキサイドの上記性質をよく理解することができる。なお、PPGは重合度の増加によるSP値の減少が他のものよりも急激であるが、これは側鎖のメチル基が原因と考えられる。

第 1 表

重合度	PEG	PPG	PTMG	PHEMG	PHPMG
1	14.8	13.5	12.9	11.9	11.6
5	11.2	10.1	10.1	9.7	9.5
10	10.38	9.46	9.59	9.28	9.19
50	9.59	8.82	9.12	8.94	8.89
100	9.48	8.74	9.06	8.90	8.85
500	9.39	8.67	9.01	8.86	8.82
収束値	9.37	8.65	8.99	8.86	8.82

本発明は、上記のようなアルキレンオキサイドの性質を利用し、各セグメントのアルキル鎖R₁、R₂、R₃、R_nの炭素数を選択する(換言すればアルキレンオキサイドの種類を選択する)と共に、各

16

セグメントの分子量(重合度)を調節することによって、ポリマー分子一端に近いセグメントほど親水性度を大きくし、ポリマー分子他端に近いセグメントほど疎水性度を大きくしたものである。従って、本発明のセグメントポリウレタンは、基本的には、ポリマー分子一端(親水性側)のセグメントを形成するアルキレン鎖Rの炭素数が最小で、ポリマー分子他端側(疎水性側)に近いセグメントほどアルキレン鎖の炭素数が多くなり、ポリマー分子他端のセグメントを形成するアルキレン鎖Rの炭素数が最大となるように構成される。その場合、ポリマー分子一端(親水性側)のセグメントは、上記第1表に示すようにSP値が高い親水性のPEGやPPG等、つまりアルキレン鎖の炭素数が3以下のアルキレンオキサイドで構成する必要があり、またポリマー分子他端(疎水性側)のセグメントは、上記第1表に示すようにSP値が低い疎水性のPTMG、PHEMG、PHPMG等、つまりアルキレン鎖の炭素数が4~7のアルキレンオキサイドで構成する必要がある。

17

—179—

18

もし、ポリマー分子一端のセグメントをアルキレン鎖の炭素数4以上のアルキレンオキサイドで構成すればポリマー全体が疎水性となり、ポリマー分子他端のセグメントをアルキレン鎖の炭素数3以下のアルキレンオキサイドで構成すればポリマー全体が親水性となり、いずれも両親媒性とならないからである。但し、PPGは上記第1表に示す通り分子量（重合度）が大きくなると疎水性度が大きくなるので、このPPGでポリマー分子一端の親水性セグメントを構成する場合は、その分子量を約750以下とする必要がある。また、隣接関係にあるセグメント同士は、アルキレン鎖の炭素数の差が3以下であることが望ましい。炭素数の差が4以上になると、隣接するセグメント同士の親水性度又は疎水性度の差があまりにも大きくなりすぎ、本発明の効果を逸脱し、また合成が困難となるからである。また、隣接関係にあるセグメントのアルキレン鎖の炭素数が同数（同種のアルキレンオキサイド）であってもよい。換言すれば、各セグメントを形成するアルキレン鎖の炭

素数は、ポリマー分子一端側（親水性側）の隣接セグメントを形成するアルキレン鎖の炭素数よりも小さくなければよいのである。これは、たとえ炭素数が同じであっても、既述したようにセグメントの分子量（重合度）を増減調節することにより、親水性度又は疎水性度に差を与えることができるからである。また、アルキレン鎖の炭素が同数の短いセグメントをウレタン結合で連鎖することによってウレタン結合による粘弾性、伸縮性、靱性などの物理的強度を増すことができる。尚、各セグメントの分子量の設定は親水性度、疎水性度の他、ポリマー分子の溶剤に対する溶解性、結晶性、融点及び融解時の粘度等を考慮して総合的に行うことが望ましい。

上記の条件を満たすように異種のアルキレンオキサイドを選択した3元ブロック及び4元ブロックの両親媒性セグメントポリウレタンの代表例を参考までに列挙すると、以下の通りである。尚、下記式中（A）、（B）、（C）はウレタン結合のイソシアネート骨格、△は $\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{N}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ 、▷は $\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{O}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$

19

を示す。

- (1) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PTMG})-\text{X}$
- (2) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\text{X}$
- (3) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\text{X}$
- (4) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (5) $\text{XO}-(\text{PPG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\text{X}$
- (6) $\text{XO}-(\text{PPG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (7) $\text{XO}-(\text{PPG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PHENG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (8) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHENG})-\text{X}$
- (9) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (10) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (11) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (12) $\text{XO}-(\text{PPG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PHENG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$
- (13) $\text{XO}-(\text{PEG})-\triangle(\text{A})-\triangle(\text{PPG})-\triangle(\text{B})-\triangle(\text{PTMG})-\triangle(\text{C})-\triangle(\text{PHENG})-\triangle(\text{D})-\triangle(\text{PHPMG})-\text{X}$

(5)、(6)、(7)、(12)のセグメントポリウレタンは、ポリマー分子一端の親水性セグメントがPPGで構成されるので、親水性が発揮されるようにPPGの分子量を1000以下、好ましくは750に設定し、PHENGやPHPMGの分子量を小さく設定する必要がある。また、11、12のセグメン

20

トポリウレタンはPHENG及びPHPMGがPTMGと共存するので、PHENGやPHPMGの分子量を小さくすることが望ましい。特に、12は親水性セグメントがPPGであるから、疎水性セグメントの総長は相対的に短くすることに留意が必要である。以上を考慮すると、(1)、(3)、(6)の両親媒性セグメントポリウレタンが合成容易で調節の自由度が大きく実用的と言える。

本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは、上に例示したように少なくとも3元ブロック以上、つまり少なくとも3種のアルキレンオキサイドのセグメントを含むブロックコポリマーに構成することが望ましい。2元ブロックのように両端に親水性セグメントと疎水性セグメントがあるだけでは、本発明が意図するようにポリマー分子一端から見て各セグメントを親水性成分から疎水性成分へと段階的に漸次変換し、ポリマー分子全体にわたって親水性度又は疎水性度に勾配を与えることができないからである。

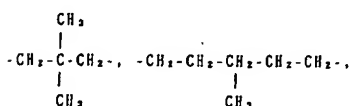
次に $-(S)-$ が親油性セグメントであるポリエス

テルセグメントについて記述する。本発明のポリエステルグリコールはアルキレンオキサイドセグメントのメチレン基の数による疎水性に相対するように、メチレン基の数により親油性度が変換される構造であることが、親水性-疎水性-親油性の勾配をスムーズにコントロールするのに好都合であることから、(Ⅱ)、(Ⅲ)の如き脂肪酸ポリエステルが選ばれる。(Ⅱ)の脂肪酸ポリエステルは脂肪酸ジカルボン酸とグリコールの組合せにより多くの種類がある。しかし一般に低分子量のものは脆いロウ状、高分子量の場合は強靱な角質である。従って本発明では低分子のロウ状のものが選ばれる。融点は分子量の増加とともに上昇するが、比較的低分子量でほぼ一定に達する。融点はジカルボン酸と二価アルコールの組合せからなる各々のポリエステル固有の値であることは当然である。しかしながら分子量によって大雑把に制限すれば500～3000程度のポリマーが使用できる。また一般に分子間距離を大きくし、分子の対称性を低下させる側鎖が導入されたポ

リエステルは低融点となり、液体状のものが多いのでセグメントとして使い易い。但し、全ポリマーとして親水性-疎水性-親油性のバランス、熔融温度、粘度、薬物との親和性などの関係から選択されることは当然である。

脂肪酸ジカルボン酸とグリコールの組合せの例は次のようなものが挙げられる。

グリコールHOR₁OHのR₁は -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃CH₂-,
-CH(CH₃)(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,
-(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,
-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,



(CH₃)₂C(CH₂)₂などであり、ジカルボン酸HOO C(CH₂)_nCOOH

のnは2～8のものが選ばれる。

グリコールとジカルボン酸で組み合わされるポリエステルの中から比較的低分子量(約500～3000)のものを選ばばよい。但し、隣接するポ

2 3

リテトラメチレングリコールセグメントより更に疎水性である必要からメチレン基の数が5以上のものが選ばれる。ここで、ポリエステルのエステル結合とポリエーテルのエーテル結合の違いによる親水性、疎水性への影響に疑問があるが、本発明者の経験によればエステル結合は固体状態における分子間凝集力が強く、ポリエステルの方がポリエーテルよりも、より親油性である溶剤に対して親和性の強いことを確認している。これは、メチレン鎖の疎水性に原因するものと思われる。そしてエステル結合に起因する分子間力のために低分子量でも固体状態で硬いロウ状を呈しているが融解すると低粘度液体に変化する。つまり融点が明瞭であり、粘度変化の明らかなポリマーが得られ易い。この事実は親油性セグメントに炭素数5～7のポリアルキレンオキサイドを有するアルキレンオキサイドのみの連結からなる両親媒性セグメントポリウレタンと相違する性質であり、本ポリマーの方が固体状態で硬く、見掛けのT_mが明瞭であり、溶融体が低粘度であるものを得易い。ま

2 4

た、ポリエステルの種類も多く、液状のポリエステルも使用できるので親油性-疎水性-親水性のバランスの異なる数多くの種類が得られるのが特徴である。

また同様にⅢで示される環状エステルの開環重合物もまた同じ目的で使用できる。環状エステルとしては、β-ラクトンR₁CCH₂COO, γ-ラクトンRCHCH₂CH₂COO, δ-ラクトンRCHCH₂CH₂CH₂COO, 大環状ラクトン(CH₂)_nCOO(n=8-16)などが挙げられる。このうち入手しやすいものとしては、例えばε-カプロラクトンの開環重合物とジエチレングリコールなどのポリエステルグリコールがそれであり、分子量500～2000のものが選ばれる。またポリβ-メチル-δ-バレロラクトングリコールも低粘度の液体のポリエステルとして1000～3000の分子量まで使用できる。

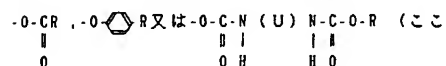
本発明のアルキレンオキサイドポリマーはセグメントを形成するために低重合度のものが選ばれる。また親水性-疎水性-親油性のバランス、熔融温度・粘度、薬物との親和性などを考慮して選

択されるが、全分子量は500～3000に大略限定できる。

一方、上記のようなアルキレンオキシドのセグメントをつなぐイソシアネート化合物(A)(B)(C)としては、p-フェニレンジイソシアネート(SP値12.84)、2,4-トルイレンジイソシアネートTDI(SP値12.77)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートMDI(SP値12.54)、ナフタリン1,5-ジイソシアネート(SP値13.29)、ヘキサメチレンジイソシアネート(SP値11.14)、テトラメチレンジイソシアネート(SP値11.67)、リジンジイソシアネート(SP値11.76)、キシリレンジイソシアネート(SP値12.35)、水添加TDI(SP値11.19)、水素化MDI(SP値11.37)、ジシクロヘキシルジメチルメタンp,p'-ジイソシアネート(SP値10.55)、ジエチルフマレートジイソシアネート(SP値12.11)、イソホロンジイソシアネート(SP値11.41)

等のジイソシアネートが採用される。これらは、その両側のアルキレンオキシドのセグメントのSP値のほぼ中間のSP値を有するものを選択使用することが望ましい。このようにジイソシアネートを選択使用してセグメントをつなげば、親水性度又は疎水性度の勾配に乱れを生じることが無くなるからである。

また、本発明セグメントポリウレタンの末端基-OXは、前記一般式において但書きしたように、親水性セグメント側の-OXが-OH,-OC₂H₅,-OBr又は-OFであり、疎水性セグメント側の-OXが-OR、



でRは炭素数1～18のアルキル基、ビニル基、(U)はイソシアネート化合物の骨格を示す)である。上記のイソシアネート化合物(U)としては、例えばイソホロンジイソシアネート等のSP値の低いジイソシアネートが好適に用いられる。

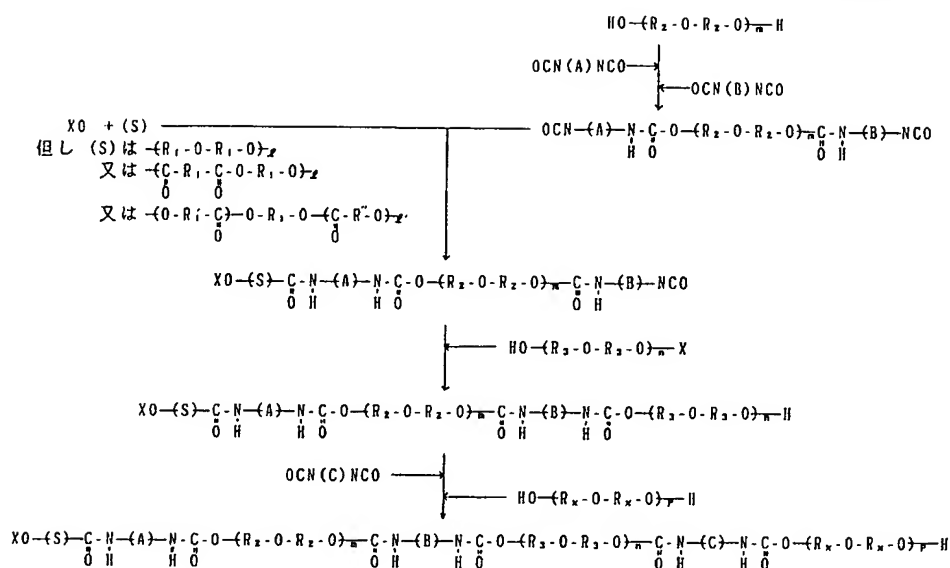
以上のような構造の両親媒性セグメントポリウレタンは、必要とあらば、ポリマー分子一端の親

27

水性セグメント同士又はポリマー分子他端の疎水性セグメント同士を結合して2量体となし、疎水性-親水性-疎水性、又は、親水性-疎水性-親水性となるように勾配をつけることも可能である。次にポリマーの合成の一般的フローシートを示す。

(以下余白)

28



但し、触媒は *n*-Butyltin dilaurate
ウレタン化の反応はベンゼン中 50℃ 3 時間である。

30

発明の作用

本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは、アルキレンオキシサイドのセグメントの間にウレタン結合が介在するから、アルキレンオキシサイドのホモポリマーや、アルキレンオキシサイドを直接つなぎあわせたブロックコポリマーに比べると、一般に粘弾性が増大する。例えば、アルキレンオキシサイドのホモポリマーは、セグメントとして用いる重合度の範囲において重合度が高くなると一般に白色ロウ状の脆い固体となるが、本発明セグメントポリウレタンでは、セグメント間に介在するウレタン結合の種類や割合によって粘弾性強度が増し、セグメントポリマーの結晶性、非結晶性のバランスによっては透明性のあるエラストマーとなる。そのため、フィルム状、シート状、ロッド状等、種々の形状の成形物の材料となり得る。これはアルキレンオキシサイドのホモポリマーやコポリマーでは得難い性質である。また、アルキレンオキシサイドのブロックコポリマーでは隣接するセグメントが互いに干渉するが、このような干渉は

各セグメントの微妙な親水性度又は疎水性度の差を機能として利用する場合には弊害となる。本発明セグメントポリウレタンにおいても分子内セグメントと分子間の相互作用に及ぼす共重合の効果により、結晶性の破壊や軟化点の低下などが見られるものの、セグメント間のウレタン結合がセグメント相互の干渉を幾分緩げる作用をする。従って、本発明セグメントポリウレタンは、ポリマー分子一端から見て親水性から疎水性へと段階的に変化する各セグメントの親水性度又は疎水性度の差を有効に利用することができる。又、ポリマーの合成のフローシートにみられるようにウレタン結合を介在することにより親水性又は疎水性の方向付けが明確に可能となるのである。以下に、その利用例の代表的なものを挙げ、本発明の両親媒性セグメントポリウレタンの作用を更に詳しく説明する。

本発明セグメントポリウレタンの最も重要な用途例は、ポリマーセグメントと低分子化合物の相互作用 (polymer-small molecules interaction)

の特異性を利用したものである。つまり、これらの分子集合体としての挙動を利用するものであり、その代表的なものとしては薬剤徐放性基剤が挙げられる。

即ち、このセグメントポリウレタンは、ポリマー分子一端から見て各セグメントが親水性から疎水性に段階的に変化した両親媒性ポリマーであり、換言すれば末端が親水性又は疎水性に開放されたポリマーである。このようなセグメントポリウレタンに薬物を溶解すると、薬物は各セグメントのエーテル酸素の個所で水素結合、ファンデアワールス力等によって弱く結合保持され、親水性の薬物であれば親水性度のより大きい親水性側のセグメントへ順々に移行してポリマーの親水性側の末端から徐々に放出され、疎水性の薬物であれば疎水性度のより大きい疎水性側のセグメントへ順々に移行してポリマーの疎水性側の末端から徐々に放出される。このような作用は、本発明のセグメントポリウレタンがアルキレンオキシサイドをセグメントとして連続し、親水性度又は疎水性度に

勾配を与えたものであるからこそ有効に発揮されるのである。これについて更に詳しく説明すると次の通りである。

一般に極性基を持たない炭化水素を除く低分子化合物は、分子内に極性基と非極性基を有しており、それが平衡をとって分子構造が成り立っている。薬物の分子構造についても同様のことが言える。このような薬物が基剤のポリマーに含まれている製剤において、その薬物の放出の効率を考慮した場合、薬物が基剤の高分子化合物と比較的強く親和し、高い活動係数を示す状態で均一に分散している状態が望ましい。かかる薬物の放出の制御は、薬物と基剤ポリマーの結合力、つまり弱い分子間相互作用、分子レベルの分散の形態、及びポリマーと薬物の熱的、物理化学的挙動などに影響を受ける。

即ち、薬物とポリマーの結合が強すぎる場合、例えば配位結合、共有結合、イオン結合などの場合は、薬物がポリマーと反応して化学変化することが考えられ、また高い活動係数は得られない。

3 3

しかし、水素結合（結合エネルギーは数 $Kcal/mol$ ）や、ファンデアワールス力（結合エネルギーは $1 Kcal/mol$ 以下）の弱い結合では、薬物の反応は生じ難く、また任意に高い活動度が得られる。アルキレンオキシサイドはエーテル酸素を有し、この酸素が例えば極性を持った炭化水素であるアルキルカルボン酸（例えばオレイン酸など）や高級アルコール類の活性水素と水素結合を形成し、可溶化することがよく知られており、薬物の場合も同様に弱い結合が形成される。

一方、アルキレンオキシサイドの疎水性の度合は既述したようにメチレンの数（炭素数）によって変化するが、モノマー単位では疎水性の効果はそれほど顕著なものでなく、モノマーユニットを直鎖状に連続させたポリマーのセグメントとすることにより、その効果が顕著に発現される。脂肪族ポリエステルの場合も同様にメチレンの炭素数によりその親油性の度合が変化する。本発明セグメントポリウレタンは、メチレン数（炭素数）の順次増加或いは減少したアルキレンオキシサイドセグ

3 4

メントをウレタン結合を介して連続することにより、親水性から疎水性へのスムーズな勾配を形成しているので、アルキレンオキシサイドセグメントのエーテル酸素に飽和な数の薬物が上記のように弱い結合状態で分子分散されれば、セグメントに沿って薬物の分散状態に濃度勾配が形成される。また薬物が強い親油性を示す場合は、ポリアルキレンオキシサイド鎖、脂肪族ポリエステル鎖のメチレン鎖が分子分散に効果的に作用するので同様に分子分散状態に濃度勾配が形成される。このような親水性度或いは疎水性度のスムーズな勾配は、薬物の溶解度常数に合致したセグメント近傍で最も濃度の高い親和性を有する位置を存在させるものであり、いずれかのセグメントが親油性、親水性を許容する。そして、親油性の薬物の場合は親油性のセグメントの方向に、親水性薬物の場合は親水性セグメントの方向に移行するように常に開放された分子構造を呈する。

またポリマーの各セグメントはウレタン結合により切断されているが、各セグメントはその分子

結合力、分子量及び分子間力により独自の熱運動をする。それ故、ある温度において熱運動の活発なセグメント近傍に存在する薬物の移動が優先して開始される。またセグメント同士の相互作用により全体の溶融温度が決まるが、このような温度においても各セグメントの熱運動に相違がある。

以上のような分子間の相互作用によって、種々の薬物がそれぞれ特有の制御された放出パターンで徐放されるわけである。

更に、親水性、疎水性セグメントの配列、分子量の制御によって所定温度付近で熱応答するポリマーを、またエーテル酸素の比率、親水性セグメントの比率によって水応答性のポリマーを得ることもできる。従って、このようなポリマーに薬剤を溶解させておけば、所定温度付近で該ポリマーが溶融し、水に接すると界面エネルギーの効果によりミクロスフィアを形成して水相側へ自己乳化し、油性成分に接すると該ミクロスフィアが破壊されて、溶解している薬剤が徐放される。

本発明セグメントポリウレタンの他の利用例は

分離膜である。即ち、本発明セグメントポリウレタンは、既述したように粘弾性強度が大きいので成膜が可能であり、しかもポリマー分子一端から見て各セグメントが親水性から疎水性へと段階的に変化しているため、各セグメントの溶剤に対する溶解性が異なる。そのため、溶剤は最も親和性のあるセグメントの周りに分子分散し、そのセグメント部分が溶剤に溶けて液相を形成し、選択的透過を行う。即ち、拡散性の差でなく溶解性の差を分離に利用する。従って、例えば水と低級アルコールのように分離困難なものでも、いずれか一方のみを選択透過するように各セグメントの親水性度又は疎水性度をシビアに調節しておけば、両者の分離が可能となる。この場合、例えばエタノールのような低級アルコールを選択透過させようとすれば、親和性の大きいPTMGのセグメント（分子量800～3000）を含むことが必要であるが、かかるPTMGのセグメントがポリマー分子中に一つ含まれているだけでは効率の良い分離は期待しがたいので、ウレタン結合を介してP

37

TMGのセグメントを複数つなぎ、ポリマー分子中に占めるPTMGの比率を高めたり、PEG鎖を適当に共在させたりして、分離効率の向上を図るのが望ましい。また、この場合膨潤は分離の妨げになるが、3官能のイソシアネートを介在するなどで網目状として膨潤を極力制御する方法を採ることもできる。

本発明の両親媒性セグメントポリウレタンはイオン伝導体としての利用も可能である。即ち、このセグメントポリウレタンに金属塩を加えると、該金属塩は各セグメントのエーテル酸素の個所にコンプレックスを形成するが、疎水性セグメント（アルキレン鎖の炭素数が4以上）ではエーテル酸素の間隔が大きく金属塩が離れるためイオン伝導性が発現され難いが、親水性セグメント（アルキレン鎖の炭素数が3以下）では距離が縮まりイオン伝導性が発現される。そこで、水中でPEGやPPG等の親水性セグメントを外側に出したミセルを形成すると共に、この外側の親水性セグメントにLiClO₄やNaI等をコンプレックス

38

し、これを成膜する方法によってイオン伝導体が得られる。この場合、金属塩がコンプレックスを形成されない疎水性セグメントは保形用骨格としての役目を果たす。また、各セグメントの分子量を調整することにより、ポリマーの融点を調節すれば融点を境界にしてイオン伝導性の強弱を制御できる。

更に、本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは液体膜としての利用も可能である。一般に液体膜は均質膜上に界面活性剤が液体状態で作用する複合膜である。界面活性剤の分子は親水性部分を溶液側に、疎水性部分を均質膜側に向けて界面に集合する。供給液として塩水を用い、界面活性剤としてポリビニルメチルエーテルを添加して逆浸透を行う場合、塩の素子率の大きさは液体膜を形成する界面活性剤の分子の親水性-疎水性の大きさの比に関係するものである。塩の排除率の大きいものは、ポリオキシエチレンノニルフェノール、ポリビニルオクタデシルエーテル等である。本発明のセグメントポリウレタンにおいて親水性

度と疎水性度を大きくしたセグメントの配列を行えば、大きな塩の排除率がえられる。また、ポリマー分子中にPPGのセグメントを含むものは、PPGのセグメントが側鎖のメチル基によって結晶化しにくい。そのため、全体には固体でも、内部に液体状のPPGセグメントを有するポリマーとなるので、この液体状PPGセグメントの溶剤特性を利用した支持体を使わない油性系のエマルジョン球体の液体膜として使用することが可能となる。同様なことは親油性セグメントに液体のポリエステルセグメントを用いたときにも言える。

加えて、本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは、ポリマー分子一端からみて各セグメントが親水性から疎水性へと段階的に変化する両親媒性のポリマーであるから、低分子界面活性剤よりも乳化力があり、安定なエマルジョンを形成し、分散性や可溶化力に優れ、しかも毒性が殆どなく皮膚に対する刺激性も極めて小さい。従って、コアーシェル型の複合エマルジョン、例えば医用、検査用エマルジョン（タンパク質吸着用等）など

の用途にも好適に採用することができる。また、可溶化力が大きく農薬、香料、化粧品等の可溶化製剤にも利用できる。

次に実施例を挙げる。

実施例 1)

1モルのテトラメチレングリコール（平均分子量2000）のベンゼン溶液（20w/v%）と、2モルのキシリレンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）とを50～55℃にて3時間反応させる。次いで、この反応物に、1モルのヘキサメチレングリコール（平均分子量1000）と1.05モルのn-ブチルイソシアネートとを、60～70℃にて3時間反応したもののベンゼン溶液（20w/v%）を50～55℃にて3時間反応した。次いで1モルの4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）に、この反応物を加え、50～55℃にて3時間反応した。更に、この反応物に1モルのポリエチレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）を加え、5

4 1

0～55℃にて3時間反応した。尚、ベンゼンは使用前に蒸溜等の方法にて完全に脱水したものをを用いた。また、反応の再、ジブチル錫ジラウレート等の触媒を少量添加してもよい。得られた反応物を凍結乾燥によりベンゼンを除去してポリマーを得た。このポリマーを、分取用GPCカラム（アサヒバックGS-310P/旭化成工業株式会社）により分取精製し、不純物、未反応物等を除去した。得られた四元ブロックの両親媒性セグメントポリウレタンの平均分子量6300、 $M_w/M_n=1.2$ であった。このものはポリヘキサメチレングリコール側がブチル基で封鎖されており、ポリエチレングリコール鎖は水酸基となっている。目視による融点は36.5℃であった。

このポリマーに0.5%のウンデシレン酸（mp24.5℃、水に不溶、エタノールに可溶）を各々溶解して均一に溶解した。これをポリエチレンフィルム基材に200μmの厚さで500mg塗布して、ポリマー面を皮膚に貼布してウンデシレン酸の移行吸収を経時的に調べた。初期に幾分

4 2

早い放出が見られるが、その後は緩やかな零オーダーの放出が見られ、50時間後には65～75%の高い放出率に達した。

以上の結果から、アルキレンオキシドセグメントのエーテル酸素と脂肪酸との弱い結合である水素結合による分子分散と親水性、疎水性のスムーズな勾配が放出制御に作用していることが充分考えられる。

実施例 2)

1モルのポリプロピレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）と、2モルのヘキサメチレンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）とを50～55℃にて3時間反応させる。次いで、この反応物に1モルのβ-メチル-δ-バレロラクトンのエチレングリコールによる開環重合体（平均分子量1000）と1.05モルのn-ブチルイソシアネートとを60～70℃にて3時間反応したもののベンゼン溶液（20w/v%）を50～55℃にて3時間反応させる。更に、この反応物に、1モルの

4 3

4 4

ポリエチレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）を加え、50～55℃にて3時間反応した後、凍結乾燥を行うポリマーを得た。このポリマーを、分取用GPCカラムにより分取精製し不純物、未反応物等を除去した。得られた三元ブロックの両親媒性セグメントポリウレタンの平均分子量は3600、 $M_w/M_n=1.3$ であり、DSC測定による融点は36.4℃であった。

このポリマーを過量のエタノールに溶解した後、アルキレンオキシサイドのエーテル酸素6～20個当たりに1モル相当の過塩素酸リチウムLiClO₄を均一に溶解した。次いで、エタノールを真空中に完全に蒸発除去して常温で固体のポリマーイオンコンプレックスを得た。これの固体状態の伝導度は $10^{-7} \Omega$ であり、約40℃以上の熔融状態では $10^{-5} \Omega$ であった。

同様の方法にてNaI、KCl、CuCl₂、FeCl₃、NaSCN等の金属塩のポリマーイオンコンプレックスを形成し、この伝導性を調べ

た。その結果、固体状態で $10^{-7} \Omega$ 以上、約30～40℃のペースト状態で $10^{-5} \sim 10^{-7} \Omega$ 、40℃以上の熔融状態では $10^{-3} \sim 10^{-5} \Omega$ であった。本物質は温度センサーのイオン伝導体としての用途に有効である。

また、本ポリマーを水中に熔融分散し、コアシェル型のミクロスフィアを形成させ、その外側の親水性セグメント（PPG、PEG）のみとイオンコンプレックスを作り、このミクロスフィアを熔融成形する方法によってもモルホロジーの異なったイオン伝導体が得られ、特異な伝導性が現れる。

実施例3)

1モルのポリプロピレングリコール（平均分子量400）のベンゼン溶液（20w/v%）と、2モルのイソホロンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）とを50～55℃にて3時間反応させる。次いで、この反応物に1モルの3-メチル-ペンタン1,5-ジオールとアジピン酸とのポリエステルポリオール（平均分子量58

45

0)と1.05モルのn-ブチルイソシアネートとを60～70℃にて3時間反応したもののベンゼン溶液（20w/v%）を50～55℃にて3時間反応させる。更に、この反応物に、1モルのポリエチレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）を加え、50～55℃にて3時間反応した後、凍結乾燥を行いポリマーを得た。このポリマーを、分取用GPCカラムにより分取精製し不純物、未反応物等を除去した。得られた三元ブロックの両親媒性セグメントポリウレタンの平均分子量は2580、 $M_w/M_n=1.2$ であり、目視による融点は約30℃であった。

このものは親水性セグメントとしてポリエチレングリコールを有し、水と親和性を有するにもかかわらず、30℃より低温では水に不溶である。しかし、30℃以上では溶解し、この状態で水と接触すると、水との界面エネルギーの効果により、ミクロスフィアの油滴を形成して水相側へ勢いよく自己乳化することが認められる。即ち、このセ

46

グメントポリウレタンは熱感応性と水感応性を有する。

このセグメントポリウレタンを融解し、農薬であるナフタレニルメチルカーバメートホルマリン（商品名セビン）を該ポリウレタンに対して1%（重量%、以下同様）溶解させた。この農薬はツマグロヨコバイ、ウンカ、ハマキムシ、アブラムシに対して薬効があり、水に対する溶解度は0.1%で殆どとけない。また、その25℃における蒸気圧は $4 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ であり、融点が142℃の粉末である。この薬剤はセグメントの溶解特性の効果により熔融したセグメントポリウレタンによく溶解した。このものに、中性の無機充填剤として微粉の水酸化アルミニウムを80%混合し、粉末状に調整した農薬製剤を得た。

この農薬製剤をin vitroに散布してその徐放性を調べた。30℃以下の乾燥状態又は水に接触した状態では、農薬の放出は殆ど認められなかった。しかし30℃以上のポリマー熔融状態で水を散布した状態では、ミクロスフィアを形成

47

—187—

48

して油滴となって粉末表面から水相に自己乳化し、植物の葉、茎の表面に広がった。そして、上記の害虫の表皮と接触すると、表皮の疎水性のためにミクロスフィアが崩壊され、溶解している農薬が徐々に放出され、害虫の身体内に吸収されて死に至らせることが確認された。この場合、農薬の徐放はセグメントポリウレタンの各セグメントの親水性又は疎水性の勾配でコントロールされる。

この農薬製剤は、梅雨期や夏期の30℃以上を越える時期において、降雨時や水の散布時によりのみ農薬が放出されるものであり、害虫が繁殖しやすい高温多湿の時期のみ有効に作用するので、不必要な時期の無駄な放出による環境汚染や、人体への害が極度に解消される。即ち、この農薬製剤は、ある環境条件においてのみ放出の「時」を選択された徐放化製剤である。

実施例4)

1モルのポリテトラメチレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）と、2モルのキシリレンジイソシアネートのベ

ンゼン溶液（20w/v%）とを50～55℃にて3時間反応させる。次いで、この反応物に2モルのポリテトラメチレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）を加え、同条件にて3時間反応させる。次いで、2モルの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）に、この反応物を加え、同条件にて3時間反応した。更に、2モルのポリプロピレングリコール（平均分子量1000）のベンゼン溶液（20w/v%）を添加し、同条件にて3時間反応させる。続いて、2モルのヘキサメチレンジイソシアネートのベンゼン溶液（20w/v%）に、この反応物を加え同条件にて3時間反応した。更に、2モルのポリエチレングリコール（平均分子量2000）のベンゼン溶液（20w/v%）を加え、同条件にて3時間反応させた。凍結乾燥により、溶媒のベンゼンを除去し、ポリマーを得た。このポリマーを、分取用GPCカラムにより分取精製し不純物、未反応物を除去した。得られた七元ブロックの両親媒性セ

49

グメントポリウレタンの平均分子量は10200、 $M_w/M_n=1.35$ であり、目視による融点46.5℃であった。この両末端に水酸基を有するセグメントポリウレタンを、酢酸エチルにて希釈し、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネートの3付加物（D-110N/旭化成工業株式会社）にて架橋し溶媒を除去し、製膜したところ、肉厚45μmのフィルムが得られた。このフィルムをフィルターホルダーに装着し、上から水：エタノール＝1：1の溶液を常圧にて接触させたところ、膜を透過した液体成分はエタノールが95%以上となり、エタノール選択的透過膜としての機能が発現した。

実施例5)

表2に示すセグメント構造の19種類の両親媒性セグメントポリウレタンを合成し、それぞれの示差熱分析（DSC）による融点を測定した。測定結果は表2に示す通りであった。

（以下余白）

50

表 2

セグメント	分子量	融点 DSC
PTMG2000-PPG2000-PEG8300*	12,844	61.8℃
PTMG2000-PPG2000-PEG3000*	7,544	54.8℃
PTMG2000-PPG2000-PEG2000*	6,544	51.4℃
PTMG1000-PPG1000-PEG1000*	3,545	35.5℃
PTMG1000-PPG1000-PEG1000	3,436	35.0℃
PTMG1000-PPG1000-PEG800	3,236	28.4℃
PTMG850-PPG400-PEG1000	2,488	39.8℃
PCL530-PPG400-PEG1000	2,366	38.8℃
PCL830-PPG950-PEG400	2,616	35.5℃
PHVA2000-PPG400-PEG100	3,836	36.4℃
PHPA1000-PPG400-PEG1000	2,836	37.7℃
PTMG2000-PPG600-PEG1000-PEG600	4,973	24.0℃
PTMG3000-PPG2000-PEG1000-PEG2000-PEG1000	9,722	39.8℃
PTMG3000-PPG2000-PEG1000-PEG1000-PEG1000	8,722	37.8℃
PTMG2000-PPG2000-PEG600-PEG1000-PEG600	6,972	22.2℃
PTMG2000-PPG2000-PEG1000-PEG1000-PEG1000-PEG1000	8,940	37.7℃
PCL530-PPG400-PEG1000-PEG600-PEG1000	4,302	37.9℃
PCL530-PPG400-PPG400-PEG1000	3,502	37.4℃
PEG1000-PPG400-PCL530-PPG400-PEG1000	4,003	41.7℃

*：イソシアネートとして、IPDI（イソホロジイソシアネート）を使用。

他はHMDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）。

同一セグメントで分子量の異なるものはイソシアネートの分子量の違いによる。

PEG：ポリエチレングリコール、PPG：ポリプロピレングリコール

PTMG：ポリテトラメチレングリコール、PCL：ポリε-カプロラクトングリコール、

PHVA：ポリメチルバレロラクトンアジベート、

PHPA：ポリ3-メチルペンタン-1,5-ジオールアジベート。

発明の効果

以上の説明から明らかなように、本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは、ウレタン結合を節としてアルキレンオキシドのセグメントをつないだ構造とされ、しかもポリマー分子一端からみて各セグメントが親水性から疎水性へと段階的に変化するように調節されているため、低分子界面活性剤よりも乳化力があり、安定なエマルジョンを形成し、分散性や可溶化力に優れ、毒性が殆どない。しかも分子量の大きいものは粘弾性強度が大で成形性に富み、セグメント相互の干渉もなく、各セグメントの親水性度又は疎水性度の差を、溶剤の選択透過機能、薬剤の徐放機能その他既述の種々の機能として有効に利用することができる。従って、本発明の両親媒性セグメントポリウレタンは、高分子乳化剤をはじめ、分離膜、薬剤徐放性基剤、液体膜、イオン伝導体等、種々の用途に適合し、頗る有用なものである。

特許出願人 クキロン株式会社